

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

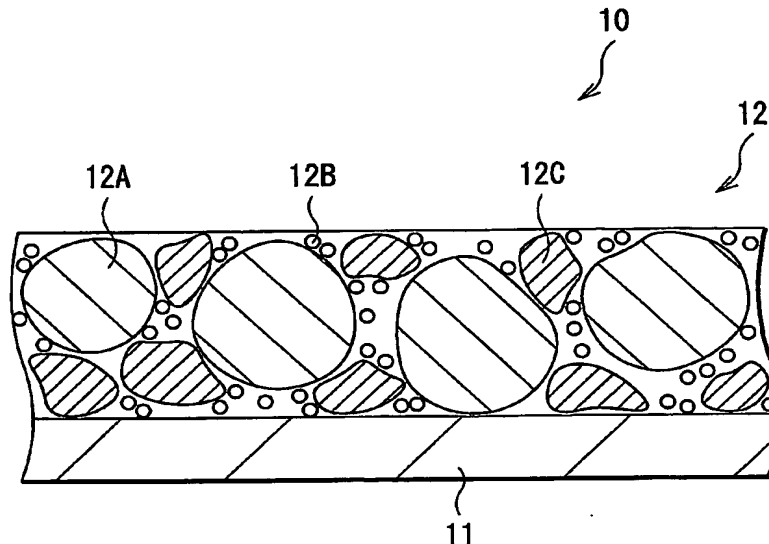
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/038835 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/62, 4/38, 4/04, 10/40 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤野 剛正 (FUJINO, Takemasa) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012780 西野 敬智 (NISHINO, Takatomo) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 由明 (TAKEUCHI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 6 日 (06.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-311269  
2002 年 10 月 25 日 (25.10.2002) JP (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE, CELL, AND THEIR MANUFACTURING METHODS

(54) 発明の名称: 負極および電池、並びにそれらの製造方法



(57) Abstract: A negative electrode, a cell, and their manufacturing methods enabling a high capacity and an improved charging/discharging cycle characteristic. A negative electrode active material layer (12) contains a granular negative active material (12A) comprising a simple substance of an element that can be alloyed with Li or a compound, a granular binder (12B) comprising a copolymer of vinylidene fluoride or a polyvinylidene fluoride, and a conductive agent (12C). The negative active material layer (12) is prepared by using a dispersion medium having a swell of 10% or less with respect to the binder (12B), specifically pure water. The granular binder (12B) acts as a cushion to absorb the swell and shrinkage of the negative active material (12A) caused by charging/discharging, thereby preventing the deterioration of the electron conductivity attributed to cracking or separation. Since the negative active material (12A) is not covered with the binder (12B), the electrode reaction takes place well.

[続葉有]

WO 2004/038835 A1



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 高容量化とともに充放電サイクル特性を向上させることができる負極および電池、並びにそれらの製造方法を提供する。負極活物質層(12)は、Liと合金を形成可能な元素の単体あるいは化合物を含む粒子状の負極活物質(12A)と、フッ化ビニリデンの共重合体あるいはポリフッ化ビニリデンを含む粒子状の結着剤(12B)と、導電剤(12C)とを含有している。負極活物質層(12)は、結着剤(12B)に対する膨潤度が10%以下の分散媒、具体的には純水などを用いて形成される。粒子状の結着剤(12B)がクッションとなって充放電に伴う負極活物質(12A)の膨張・収縮を吸収し、亀裂あるいは剥離の発生による電子伝導性の低下を防止する。また、結着剤(12B)により負極活物質(12A)が覆われないので、電極反応が良好に行われる。

## 明細書

負極および電池、並びにそれらの製造方法

## 技術分野

本発明は、粒子状の負極活物質と結着剤とを含む負極、およびそれを用いた電池、並びにそれらの製造方法に関する。

## 背景技術

二次電池は、カメラ一体型ビデオテープレコーダあるいはラップトップ型コンピュータなどの各種の携帯型電子機器あるいは携帯型通信機器のポータブル電源として利用されている。近年、これら携帯型電子機器あるいは携帯型通信機器における小型軽量化および高性能化は目覚ましく、それに伴い、二次電池の特性向上が強く望まれている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水溶液系電解液二次電池である鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度を得ることができることから注目されている。

従来、このリチウムイオン二次電池では、負極材料として、比較的高容量を示し良好な充放電サイクル特性を発現する難黒鉛化性炭素あるいは黒鉛などの炭素質材料が広く用いられてきた。しかし、近年の高容量化に伴い、負極の更なる高容量化が望まれており、研究開発が進められている。

その一つとして、例えば、炭素化原料と作製条件とを選ぶことにより炭素質材料を用いた負極で高容量を達成する技術が報告されている（例えば、特開平 8-315825 号公報参照）。しかし、この負極は、放電電位が対リチウムで 0.8 V ~ 1.0 V であるので、電池を構成した時の電池放電電圧が低くなり、それにより電池エネルギー密度については大きな向上が見込めなかった。さらに充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いという欠点があった。

また、より高容量を実現可能な負極材料としては、例えば、ある種のリチウム金属が電気化学反応により可逆的に生成および分解することを応用した材料が広

く研究されている。具体的には、古くからLi-A1系合金が知られており、また、ケイ素合金についても報告がある（例えば、米国特許第4950566号明細書）。しかし、これら合金などの負極材料は、充放電に伴う膨張収縮が大きく、電極に亀裂あるいは剥離が生じてしまうと共に、微粉化現象も発生し、充放電サイクル特性が悪いという問題があった。

そこで、充放電サイクル特性を改善するために、リチウムの吸蔵・放出に伴う膨張収縮に関与しない元素を添加した負極材料が報告されている。このような負極材料としては、例えば、 $\text{Li}_v\text{SiO}_w$  ( $v \geq 0$ ,  $2 > w > 0$ )（特開平6-325765号公報参照）、 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ （Mはアルカリ金属を除く金属もしくはケイ素を除く類金属、 $x \geq 0$ ,  $1 > y > 0$ ,  $0 < z < 2$ ）（特開平7-230800号公報参照）、Li-Ag-Te系合金（特開平7-288130号公報参照）、あるいは炭素を除く4B族元素と1種以上の非金属元素とを含む化合物（特開平11-102705号公報参照）がある。

しかしながら、これらの負極材料を用いても、充放電サイクルを繰り返す毎に材料の膨張収縮により電極に亀裂あるいは剥離が発生して、電極の電子伝導が欠落してしまい、充放電サイクル特性が大きく劣化してしまうという問題があった。そのため、新規な高容量化負極材料を用いても、その特性を十分に発揮することができなかった。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高容量化とともに充放電サイクル特性を向上させることができる負極および電池、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

## 発明の開示

本発明による負極は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤とを含むものである。

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の負極活物質と、粒子状の結着剤とを

含むものである。

本発明による負極の製造方法は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成するものである。

本発明による電池の製造方法は、正極および負極と共に電解質を備えた電池を製造するものであって、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて負極を形成するものである。

本発明による負極および電池では、粒子状の結着剤がいわゆるクッション性を示すことより、充放電に伴う負極活物質の膨張・収縮が吸収され、亀裂あるいは剥離による負極の電子伝導低下が防止される。また、結着剤が負極活物質を被覆しないので、結着剤による電極反応の阻害が防止される。これにより、充放電サイクル特性の向上が図られる。

本発明による負極の製造方法および電池の製造方法では、結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒を用いているので、結着剤が分散媒に溶解せず、粒子状あるいは粒子が熱により熔融した状態で存在する。よって、本発明の負極および電池が容易に得られる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施の形態に係る負極の構成表す断面図である。

第2図は、第1図に示した負極の負極活物質層の粒子構造を表す顕微鏡写真である。

第3図は、第2図に示した粒子構造をハッチングにより分別して表す説明図である。

第4図は、従来の負極活物質層の粒子構造を表す顕微鏡写真である。

第5図は、第4図に示した粒子構造をハッチングにより分別して表す説明図である。

第 6 図は、第 1 図に示した負極を用いた二次電池の構成表す断面図である。

第 7 図は、第 6 図に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大した断面図である。

第 8 図は、本発明の実施例において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

第 1 図は、本発明の一実施の形態に係る負極 10 の構成を模式的に表したものである。負極 10 は、例えば、一对の対向面を有する負極集電体 11 と、負極集電体 11 の片面に設けられた負極活物質層 12 とを有している。なお、図示しないが、負極集電体 11 の両面に負極活物質層 12 を設けるようにしてもよい。

負極集電体 11 は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有することが好ましく、銅（Cu）、ニッケル（Ni）あるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。特に、銅は高い電気伝導性を有するので好ましい。

負極活物質層 12 は、粒子状の負極活物質 12 A と、粒子状の結着剤 12 B と、必要に応じて導電剤 12 C とを含んでいる。この負極活物質層 12 は、後述する製造方法において説明するように、例えば、結着剤 12 B に対する膨潤度が 10 % 以下の分散媒を用いて、負極活物質 12 A と結着剤 12 B と導電剤 12 C とを混合し形成されたものである。

第 2 図に負極活物質層 12 の顕微鏡写真を示すと共に、第 3 図に第 2 図の粒子構造をハッチングにより分別して示す。また、第 4 図に従来の負極活物質層の顕微鏡写真を示すと共に、第 5 図に第 4 図の粒子構造をハッチングにより分別して示す。なお、第 4 図に示した従来の負極活物質層は、結着剤 11 2 B が溶解する分散媒を用いて負極活物質 12 A と結着剤 11 2 B と導電剤 12 C とを混合し形成したものである。

第 2 図ないし第 5 図を見れば分かるように、本実施の形態に係る負極活物質層 12 では結着剤 12 B が粒子状であるのに対して、従来の負極活物質層 12 では

結着剤 1 1 2 B が溶解・析出により生じた線状あるいは薄膜状となっており、負極活物質 1 2 A および導電剤 1 2 C の表面を覆うように存在している。これにより本実施の形態では、粒子状の結着剤 1 2 B がクッションとして機能し、充放電に伴う負極活物質 1 2 A の膨張・収縮を吸収すると共に、従来の溶解・析出による脆い結着ではなく、熱により溶着された結着剤 1 2 B による強固な結着とすることができるようになっている。また、結着剤 1 2 B による負極活物質 1 2 A および導電剤 1 2 C の被覆を防止できるようになっている。

負極活物質 1 2 A としては、例えば、リチウム (L i) などの軽金属と合金を形成可能な元素の単体およびその化合物のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。これらは、リチウムなどの軽金属を吸蔵・放出する能力が高く、高容量化を図ることができるからである。なお、本明細書において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

負極活物質 1 2 A は、1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。例えば、リチウムと合金を形成可能なある元素としては、マグネシウム (M g)，ホウ素 (B)，アルミニウム (A l)，ガリウム (G a)，インジウム (I n)，ケイ素 (S i)，ゲルマニウム (G e)，スズ (S n)，鉛 (P b)，アンチモン (S b)，ビスマス (B i)，カドミウム (C d)，銀 (A g)，亜鉛 (Z n)，ハフニウム (H f)，ジルコニウム (Z r)，イットリウム (Y) などが挙げられる。中でも、長周期型周期表における炭素 (C) を除く 1 4 族元素、すなわちケイ素、ゲルマニウム、スズあるいは鉛が好ましく、更には、ケイ素またはスズが好ましい。リチウムを吸蔵・放出する能力が大きいためである。

これらの化合物としては、例えば、化学式  $M_1 M_2 L i_a$  で表されるものが挙げられる。この化学式において、 $M_1$  はリチウムと合金を形成可能なある元素のうちの少なくとも 1 種を表し、 $M_2$  は  $M_1$  以外およびリチウム以外の元素のうちの少なくとも 1 種を表す。 $a$ 、 $b$  および  $c$  の値はそれぞれ  $a > 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c \geq 0$  である。具体的には、例えば、 $L i - A l$ 、 $L i - A l - M_3$  ( $M_3$  は長周

期型周期表における2族, 13族および14族の元素のうちの少なくとも1種), Al-Sb, Cu-Mg-Sb, M<sub>4</sub>Si (M<sub>4</sub>はケイ素以外の元素のうちの少なくとも1種)あるいはM<sub>5</sub>Sn (M<sub>5</sub>はスズ以外の元素のうちの少なくとも1種)が挙げられる。

これらの負極活物質12Aは、例えば、メカニカルアロイング法、液体アトマイズ法あるいはガスアトマイズ法などのアトマイズ法、単ロール法あるいは双ロール法などのロール急冷法、または回転電極法により作製される。なお、これらの負極活物質12Aにリチウムを含ませる場合には、電池を製作した後に電池内において電気化学的に吸蔵させてもよく、また電池の製作前あるいは製作後に正極又は正極以外のリチウム供給源から供給させて電気化学的に吸蔵させるようにしてもよい。また、材料合成の際にリチウム含有材料として作製するようにしてもよい。

結着剤12Bは、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含んでいる。共重合体の具体例としては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、あるいはこれらに更に他のエチレン性不飽和モノマーを共重合したものなどが挙げられる。共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン、ブタジエン、スチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートあるいはメチルビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

結着剤12Bの平均粒子径は30 μm以下であることが好ましく、1 μm以下であればより好ましい。平均粒子径が大きくなると均一な分散が難しくなると共に、電極の成型も難しくなるからである。ここでいう平均粒子径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。なお、結着剤12Bは、後述する製造方法において説明するように、加熱により溶融されたものであることが好ましい。結着力を向上させることができるからである。



導電剤 12C は、充放電に伴い負極活物質 12A が膨張・収縮しても、負極活物質層 12 の内部および負極活物質層 12 と負極集電体 11 との間における電子伝導性を確保するためのものである。

導電剤 12C としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛あるいは土状黒鉛などの天然黒鉛類、石油コークス、石炭コークス、メソフェーズピッチ、あるいはポリアクリロニトリル (PAN)、レーヨン、ポリアミド、リグニン、ポリビニルアルコールなどを高温で焼成したもの、あるいは気相成長炭素繊維などの人造黒鉛類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラックあるいはサーマルブラックなどのカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭あるいはメソフェーズピッチなどの炭素材料、ポリアセン系有機半導体、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類あるいは金属繊維類、酸化亜鉛あるいはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、または酸化チタンなどの導電性金属酸化物が挙げられる。中でも、天然黒鉛あるいは人造黒鉛に代表されるグラファイト類、またはカーボンブラック類が好ましい。導電剤 12C は、1 種類を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

負極 10 は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、粒子状の負極活物質 12A と、粒子状の結着剤 12B と、必要に応じて粒子状の導電剤 12C とを、結着剤 12B に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒に分散し、負極合剤スラリーとする。結着剤 12B に対する分散媒の膨潤度は、結着剤 12B を分散媒中に 72 時間浸漬した後の結着剤 12B の体積変化率、すなわち浸漬により増加した体積の割合により求める。分散媒に対する結着剤 12B の溶解度が低い場合、結着剤 12B は膨潤してから溶解するので、膨潤度が 10% 以下というのは、分散媒に結着剤 12B が溶解しないことを意味する。これにより、結着剤 12B は溶解せずに粒子状のまま残る。

分散媒は使用する結着剤 12B により異なるが、例えば、水、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフランあるいは

ジオキサンが挙げられる。中でも、水、エタノールあるいはメチルイソブチルケトンが好適である。分散媒は、1種類を単独で用いてもよく、結着剤12Bに対する膨潤度が10%と以下となれば2種以上を混合して用いてもよい。

負極合剤スラリーに用いる結着剤12Bの平均粒子径は30 $\mu$ m以下であることが好ましく、1 $\mu$ m以下であればより好ましい。上述したように、平均粒子径が大きいと均一に分散させることが難しく、電極の形成も難しくなるからである。

なお、負極合剤スラリーには、必要に応じて増粘剤あるいは分散助剤などを添加してもよい。増粘剤としては、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩、ナトリウム塩あるいはカリウム塩、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、またはジアセチルセルロースが挙げられる。増粘剤は1種類を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

分散助剤としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸あるいはステアロール酸などの脂肪酸、これら脂肪酸とアルカリ金属(Li、Na、Kなど)あるいはアルカリ土類金属(Mg、Ca、Baなど)とからなる金属石鹸、脂肪族アミン、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などのカップリング剤、高級アルコール、ポリアルキレンオキサイドリン酸エステル、アルキルリン酸エステル、アルキルホウ酸エステル、サルコシネート類、ポリアルキレンオキサイドエステル類あるいはレシチンなどの化合物、アルキレノキサイド系あるいはグリセリン系などのノニオン性界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ホスホニウムあるいはスルホニウムなどのカチオン性界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステルあるいはリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アミノ酸、アミノスルホン酸、あるいはアミノアルコールの硫酸エステルもしくはリン酸エステルなどの両性界面活性剤、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールもしくはその変性体、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートあるいはスチレン-マレイン酸共重合体などの水溶性ポリマー類が挙げ

られる。分散助剤も1種類を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

負極合剤スラリーを調製する際には、分散媒に負極活物質12A、結着剤12Bおよび必要に応じて導電剤12Cなどを同時に添加して分散させてもよく、また、結着剤12Bを分散媒に分散させたのち、負極活物質12Aおよび必要に応じて導電剤12Cなどを添加して分散させるようにしてもよい。但し、結着剤12Bを分散助剤と共に分散媒に分散させた、いわゆるディスパージョンあるいはエマルジョンと呼ばれる分散状態として、負極活物質12Aおよび必要に応じて導電剤12Cなどと混合するようにした方が好ましい。結着剤12Bの分散性を向上させることにより、より高い効果を得ることができるからである。

負極活物質12A、結着剤12Bおよび導電剤12Cなどの混合、混練、あるいは分散媒への分散には、公知のニーダー、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、あるいはサンドミルなどのいずれの混合攪拌機を用いてもよい。

次いで、この負極合剤スラリーをドクターブレード法などより負極集電体に均一に塗布し、塗布層を形成する。続いて、この塗布層を高温で乾燥させて分散媒を除去したのち、ロールプレス機などにより加圧して高密度化する。このとき、結着剤12Bの融点以上の温度で加圧し、結着剤12Bを溶融するようにすることが好ましい。あるいは加圧工程とは別に、結着剤12Bを融点以上の温度で加熱し、結着剤12Bを溶融するようにすることが好ましい。結着力を向上させることができるからである。結着剤12Bの溶融は、加圧の前でも後でもよい。また、溶融は真空雰囲気中でも、アルゴン、窒素あるいは酸素などを単独あるいは混合した雰囲気中で行ってもよい。これにより、第1図に示した負極10が得られる。

この負極10は、例えば、次のようにして電池に用いられる。

第6図は本実施の形態に係る負極10を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶21の内部に巻回電極体30を有している。電池缶21は、例えばニッケルのめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他

端部が開放されている。電池缶 21 の内部には、巻回電極体 30 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 22, 23 がそれぞれ配置されている。

電池缶 21 の開放端部には、電池蓋 24 と、この電池蓋 24 の内側に設けられた安全弁機構 25 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient; PTC 素子) 26 とが、ガスケット 27 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 21 の内部は密閉されている。電池蓋 24 は、例えば、電池缶 21 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 25 は、熱感抵抗素子 26 を介して電池蓋 24 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 25A が反転して電池蓋 24 と巻回電極体 30 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 26 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット 27 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

巻回電極体 30 は、例えば、正極 31 と本実施の形態に係る負極 10 とがセパレータ 32 を介して巻回されており、中心にはセンターピン 33 が挿入されている。正極 31 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 34 が接続されており、負極 10 にはニッケルなどよりなる負極リード 35 が接続されている。正極リード 34 は安全弁機構 25 に溶接されることにより電池蓋 24 と電氣的に接続されており、負極リード 35 は電池缶 21 に溶接され電氣的に接続されている。

第 7 図は第 6 図に示した巻回電極体 30 の一部を拡大して表すものである。負極 10 は、例えば、負極集電体 11 の片面または両面に負極活物質層 12 が設けられた構造を有しており、負極集電体 11 および負極活物質層 12 の構成はそれぞれ上述した通りである。なお、この二次電池では、負極活物質層 12 は、負極活物質 12A として、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物のうちの少なくとも 1 種を含んでいる。

正極 31 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 31A の片面または両面に正極活物質層 31B が設けられた構造を有している。正極集電体 31A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔に

より構成されている。正極活物質層 31B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料を含んでおり、必要に応じて、人造黒鉛あるいはカーボンブラックなどの導電剤、およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤と共に構成されている。

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$  あるいは  $V_2O_5$  などのリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物などや、化学式が  $Li_xM_6O_2$  ( $M_6$  は 1 種以上の遷移金属を表す。 $d$  は電池の充放電状態によって異なり、一般に  $0.05 \leq d \leq 1.10$  である。) で表される化合物を主体とするリチウム複合酸化物、または特定のポリマーなどが挙げられる。正極活物質は、1 種類を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

中でも、化学式  $Li_xM_6O_2$  において、遷移金属  $M_6$  としてコバルト (Co)、ニッケルおよびマンガン (Mn) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_eNi_fCo_{1-f}O_2$  ( $e$  および  $f$  は電池の充放電状態によって異なり、一般に  $0 < e < 1$ 、 $0.7 < f < 1.02$  である。) あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物などが挙げられる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるからである。

セパレータ 32 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

セパレータ 32 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば有機溶媒などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。非水溶媒には、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル 1, 3-ジオキサラン、ジ

エチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、あるいはプロピオン酸エステルが用いられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

電解質塩には、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が用いられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

なお、電解液に代えて、電解質塩を含有させた固体状の電解質、あるいは非水溶媒と電解質塩とを高分子化合物の保持体に含浸させてゲル状としたゲル状の電解質などを用いてもよい。

固体状の電解質は、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、あるいは高分子固体電解質のいずれでもよい。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、あるいはヨウ化リチウムが用いられる。高分子固体電解質としては、上述した電解質塩を含有する高分子化合物からなり、ポリ（エチレンオキサイド）あるいは同架橋体などのエーテル系高分子、またはポリ（メタクリレート）エステル系あるいはアクリレート系などを単独あるいは分子中に共重合又は混合して用いられる。

ゲル状の電解質における保持体には、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を使用することが可能であり、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）あるいはポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）あるいは同架橋体などのエーテル系高分子、またはポリ（アクリロニトリル）が用いられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子を用いることが望ましい。なお、ゲル状の電解質は、非水電解液中に電解質塩を含有させることによりイオン導電性が付与されている。

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、例えば、上述したようにして負極10を作製する。次いで、例えば、正極活物質と、必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、

この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体31Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層31Bを形成し、正極31を作製する。

続いて、正極集電体31Aに正極リード34を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体11に負極リード35を溶接などにより取り付け。そののち、正極31と負極10とをセパレータ32を介して巻回し、正極リード34の先端部を安全弁機構25に溶接すると共に、負極リード35の先端部を電池缶21に溶接して、巻回した正極31および負極10を一对の絶縁板22, 23で挟み電池缶21の内部に収納する。次いで、例えば、電解質を電池缶21の内部に注入し、セパレータ32に含浸させる。そののち、電池缶21の開口端部に電池蓋24、安全弁機構25および熱感抵抗素子26をガスケット27を介してかしめることにより固定する。これにより、第6図および第7図に示した二次電池が形成される。

この二次電池は次のように作用する。

この二次電池では、充電を行うと、正極活物質層31Bからリチウムイオンが放出され、セパレータ32に含浸された電解質を介して、負極活物質層12に吸蔵される。次いで、放電を行うと、負極活物質層12からリチウムイオンが放出され、セパレータ32に含浸された電解質を介して、正極活物質層31Bに吸蔵される。その際、負極活物質層12では、負極活物質12Aが充放電に伴い大きく膨張・収縮するが、粒子状の結着剤12Bがクッションとなり膨張・収縮を吸収すると共に、結着剤12Bが溶解・析出による脆い結着ではなく、溶融などにより強固に負極活物質12Aを結着している。よって、負極活物質12Aの膨張・収縮による負極活物質層12の亀裂あるいは剥離が抑制され、それによる電子伝導性の低下が防止される。更に、結着剤12Bにより負極活物質12Aが覆われていないので、電極反応が良好に行われる。

このように本実施の形態によれば、負極活物質層12に粒子状の結着剤12Bを含むようにしたので、負極活物質12Aが充放電に伴い大きく膨張・収縮しても、結着剤12Bがクッションとなり膨張・収縮を吸収することができると共に、

溶解・析出による脆い結着ではなく、熔融などにより強固に負極活物質 1 2 A を結着することができる。よって、負極活物質 1 2 A としてリチウムと合金を形成可能な元素の単体あるいはその化合物を用いても、負極活物質 1 2 A の膨張・収縮による負極活物質層 1 2 の亀裂あるいは剥離を抑制することができ、それによる電子伝導性の低下を防止することができる。また、結着剤 1 2 B により負極活物質 1 2 A が覆われていないので、良好に電極反応を行わせることができる。従って、良好な初回充放電効率（クーロン効率）および高容量化特性を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる。

特に、結着剤 1 2 B に対する膨潤度が 1 0 % 以下の分散媒を用いて負極活物質層 1 2 を形成するようにすれば、結着剤 1 2 B が分散媒に溶解せず、粒子状のまま残るので、本実施の形態に係る負極 1 0 および二次電池を容易に得ることができる。

また、結着剤 1 2 B を加熱により熔融するようにすれば、結着力を向上させることができ、より高い効果を得ることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について、図面を参照して詳細に説明する。

（実施例 1 - 1, 1 - 2）

第 8 図に示したいわゆるコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、負極 4 1 と正極 4 2 とをセパレータ 4 3 を介して積層し、外装カップ 4 4 および外装缶 4 5 の内部にガスケット 4 6 を介して密封したものである。

まず、鉄 4 0 質量部とスズ 6 0 質量部とを熔融し、ガスアトマイズ法により鉄-スズ合金（Fe-Sn 合金）の粉体を合成し、負極活物質とした。次いで、この Fe-Sn 合金粉体 7 0 質量部と、導電剤として人造黒鉛 2 0 質量部およびカーボンプラック 2 質量部と、結着剤として平均粒子径が 1  $\mu$ m、融点 1 7 0  $^{\circ}$ C の特性を示すポリフッ化ビニリデン 6 質量部と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 2 質量部とを計量し、分散媒を用いてプラネタリミキサーにより混合し、負極合剤スラリーを調製した。その際、実施例 1 - 1 では、分散媒に結着剤に対する膨潤度が 0 % である純水を用い、実施例 1 - 2 では、分散媒に結着剤に対する膨潤度が 8. 1 % であるメチルイソブチルケトンを用いた。

続いて、この負極合剤スラリーを銅箔よりなる負極集電体 4 1 A の上に塗布し、



乾燥させたのちロールプレス機で圧縮成型し、更に、真空雰囲気中において200℃で2時間熱処理を行い結着剤を溶融して負極活物質層41Bを形成し、負極41を作製した。そののち、これを直径15.5mmのペレットに打ち抜いた。なお、作製した負極41の負極活物質層41Bを顕微鏡により観察したところ、第2図に示したように、粒子状の結着剤が見られた。

また、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$  のモル比で混合し、空気中において900℃で5時間焼成してリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を合成し、正極活物質とした。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物91質量部と、導電材としてグラファイト6質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン分散媒として加えて正極合剤スラリーとした。続いて、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔よりなる正極集電体42Aの上に塗布し、乾燥させたのちロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層42Bを形成し、正極42を作製した。そののち、これを直径15.5mmのペレットに打ち抜いた。

次いで、作製した負極41と正極42とを、厚さ25 $\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ43を介して積層したのち、外装缶45の内部に収納して電解液を注入し、ガスケット46を介して外装カップ44をかしめた。その際、電解液には、エチレンカーボネート50体積%とジエチルカーボネート50体積%との混合溶媒に、リチウム塩として $\text{LiPF}_6$ を1.0mol/lを溶解させたものを用いた。これにより、実施例1-1, 1-2についてそれぞれ第8図に示した二次電池を得た。

また、本実施例に対する比較例1-1として、負極合剤スラリーの分散媒に結着剤に対する膨潤度が10%よりも大きいN-メチル-2-ピロリドンを用いたことを除き、他は実施例1-1, 1-2と同様にして二次電池を作製した。なお、分散媒のN-メチル-2-ピロリドンに対して結着剤のポリフッ化ビニリデンはよく溶解し、N-メチル-2-ピロリドンのポリフッ化ビニリデンに対する膨潤度はほぼ無限大である。比較例1-1の負極活物質層についても顕微鏡により観察したところ、第4図に示したように、線状あるいは薄膜状に析出している結着

剤が見られた。

得られた実施例 1-1, 1-2 および比較例 1-1 の二次電池について充放電試験を行い、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。その際、充電は、20℃で1mAの定電流充電を上限4.2Vまで行った後、4.2Vで4時間にわたり定電圧充電を行い、放電は、1mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行った。なお、放電容量は、1サイクル目の放電容量について実施例 1-1 の値を100とした場合の相対値で求めた。また、充放電効率は、1サイクル目の充電量に対する放電量の割合から求めた。更に、サイクル維持率は、上述した条件で100サイクル充放電を行い、1サイクル目の放電容量を100としたときの100サイクル目の放電容量の割合から求めた。それらの結果を表1に示す。

表1から明らかなように、実施例 1-1, 1-2 によれば、比較例 1-1 に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。すなわち、結着剤への膨潤度が10%以下の分散媒を用いるようにすれば、負極活物質としてリチウムと合金を形成可能な元素の化合物を用いても、良好な充放電効率および高い放電容量を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

(実施例 1-3 ~ 1-8)

結着剤を溶融する際の熱処理条件を表2に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。すなわち、実施例 1-3 では熱処理を乾燥後、圧縮成型前に行い、実施例 1-4 では熱処理をアルゴンガス雰囲気中で行い、実施例 1-5 では熱処理時間を10分間とし、実施例 1-6 では熱処理温度を180℃とし、実施例 1-7 では熱処理温度を160℃とし、実施例 1-8 では熱処理温度を140℃とした。

得られた実施例 1-3 ~ 1-8 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表2に示す。また、実施例 1-1, 1-3 ~ 1-8 および比較例 1-1 について、負極41に粘着テープを貼って負極集電体41Aと負極活物質層41Bとを180°反対方向に引っ張

る剥離試験を行い、剥離強度を調べた。それらの結果も表2に合わせて示す。なお、表2に示した剥離強度は、比較例1-1の値を100とした相対値である。

表2から明らかなように、実施例1-3~1-8によれば、実施例1-1と同様に、比較例1-1に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。また、結着剤の融点以上の温度で熱処理を行った実施例1-1, 1-3~1-6によれば、融点よりも低温で熱処理を行った実施例1-7, 1-8に比べて、剥離強度を大幅に向上させることができた。

すなわち、結着剤への膨潤度が10%以下の分散媒を用いるようにすれば、熱処理により結着剤を溶融させるか否かによらず、放電容量、充放電効率および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。また、熱処理により結着剤を溶融させるようにすれば、剥離強度を向上させることができることが分かった。更に、これらの特性は熱処理条件、例えばプロセス、雰囲気、温度、時間に大きく左右されないことも分かった。

#### (実施例1-9)

負極合剤スラリーを作製する際に、予め分散助剤としてポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルを添加した分散媒の純水に結着剤を分散させたのち、負極活物質、導電剤および結着剤を添加して分散させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。得られた実施例1-9の二次電池についても、実施例1-1と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例1-1の結果と共に表3に示す。

表3から明らかなように、分散助剤を用いて結着剤を先に分散させた実施例1-9の方が、実施例1-1よりも、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれもより向上させることができた。すなわち、結着剤の分散性を上げることにより、より高い効果を得られることが分かった。

#### (実施例1-10, 1-11)

結着剤の平均粒子径を実施例1-10では30 $\mu$ m、実施例1-11では50 $\mu$ mとしたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。得られた実施例1-10, 1-11の二次電池についても、実施例1-1と同様に

して、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表 4 に示す。

表 4 から明らかなように、結着剤の平均粒子径がより小さい実施例 1-10、更には実施例 1-1 の方が、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率のいずれについても良好な値を得ることができた。また、結着剤の平均粒子径が  $50\ \mu\text{m}$  の実施例 1-11 では、比較例 1-1 よりもサイクル維持率については向上させることができたものの、放電容量および充放電効率については悪かった。これは、結着剤の平均粒子径が大きいと分散性が低下してしまうと共に、電極の成型も難しくなるためと考えられる。すなわち、結着剤の平均粒子径は  $30\ \mu\text{m}$  以下とした方が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$  以下とすればより好ましいことが分かった。

(実施例 1-12~1-14)

負極活物質として、実施例 1-12 ではコバルト-スズ合金 (Co-Sn 合金) の粉体を用い、実施例 1-13 では銅-ケイ素合金 (Cu-Si 合金) の粉体を用いたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして実施例 1-12, 1-13 の二次電池を作製した。その際、実施例 1-12 では、コバルト 40 質量部とスズ 60 質量部とを熔融し、ガスアトマイズ法により Co-Sn 合金粉体を合成した。実施例 1-13 では、銅 50 質量部とケイ素 50 質量部とを熔融し、ガスアトマイズ法により Cu-Si 合金粉体を合成した。

また、実施例 1-14 では、負極合剤スラリーの組成を、負極活物質 77 質量部、人造黒鉛 15 質量部、カーボンブラック 2 質量部、結着剤 4 質量部、増粘剤 2 質量部としたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。すなわち、実施例 1-14 は負極活物質の割合を増加させたものである。

得られた実施例 1-12~1-14 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表 5 に示す。

表 5 から明らかなように、実施例 1-12~1-14 によれば、実施例 1-1 と同様に、比較例 1-1 に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。すなわち、負極活物質として他の材料を用いても、同様の効果を得られることが分かった。また、負極合剤スラリー

における負極活物質および結着剤などの割合を変化させても、同様の効果を得られることが分かった。

(実施例 2-1)

第 6 図および第 7 図に示した円筒巻回型の二次電池を作製した。その際、負極 10、正極 31、セパレータ 32 および電解液には、実施例 1-1 と同一のものを用了。作製した実施例 2-1 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量、充放電効率、およびサイクル維持率をそれぞれ求めた。それらの結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 の結果と共に表 6 に示す。なお、実施例 2-1 の放電容量は、正極 31 の単位質量当たりの値に換算した実施例 1-1 に対する相対値である。

表 6 から明らかなように、実施例 2-1 によれば、実施例 1-1 と同様に、比較例 1-1 に比べて、放電容量、充放電効率およびサイクル維持率をいずれも大幅に向上させることができた。すなわち、巻回型の二次電池についても同様の効果を得られることが分かった。

なお、上記実施例では、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いる場合について説明したが、結着剤としてフッ化ビニリデンを含む共重合体を用いる場合についても、全く同様の結果を得ることができる。また、上記実施例では、負極活物質および分散媒などについていくつかの例を挙げて説明したが、結着剤に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いるようにすれば、全く同様の結果を得ることができる。

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池、またはコイン型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、カード型、平型、ボタン型あるいは角型などの二次電池についても適用することができる。更に、ラミネートフィルムなどのフィルム状の外装部材を用いた二次電池についても適用することができる。加えて、二次電池に限らず、一次電

池についても適用することができる。

更にまた、上記実施の形態および実施例においては、電極反応種としてリチウムを用いる二次電池について説明したが、ナトリウム（Na）あるいはカリウム（K）などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム（Ca）などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができる。同様の効果を得ることができる。その際、負極活物質、正極活物質、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。

以上説明したように本発明の負極、または電池によれば、負極が粒子状の結着剤を含むようにしたので、負極活物質が充放電に伴い大きく膨張・収縮しても、結着剤がクッションとなり膨張・収縮を吸収することができ、亀裂あるいは剥離の発生による電子伝導性の低下を防止することができる。また、結着剤による負極活物質の被覆を防止することができ、良好に電極反応を行わせることができる。従って、良好な初回充放電効率および高容量化特性を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる。

特に、本発明の負極、または電池では、結着剤の平均粒子径を  $30\ \mu\text{m}$  以下とすることにより、結着剤を均一に分散させることができ、より高い効果を得ることができる。また、結着剤を加熱により熔融されたものとするすることにより、結着力を向上させることができ、より高い効果を得ることができる。

更に、本発明の負極の製造方法、または電池の製造方法では、結着剤に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いて負極を形成することにより、結着剤が分散媒に溶解せず、粒子状のまま存在し、本発明の負極および電池を容易に得ることができる。加えて、分散媒に結着剤を分散させたのち負極活物質を分散させた負極合剤スラリーを用いるようにすれば、結着剤の分散性を向上させることができ、より高い効果を得ることができる。

(表 1)

	分散媒		放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
	種類	結着剤に 対する膨潤度 (%)			
実施例 1-1	純水	0	100	82	86
実施例 1-2	メチルイソブチル ケトン	8.1	80	77	70
比較例 1-1	N-メチル-2- ピロリドン	10 超 (ほぼ無限大)	75	69	68

(表 2)

	熱処理条件	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)	剥離 強度
実施例 1-1	圧縮成型後 真空中 200℃ 2hr	100	82	86	199
実施例 1-3	圧縮成型前 真空中 200℃ 2hr	100	82	86	198
実施例 1-4	圧縮成型後 Ar 中 200℃ 2hr	99	83	85	199
実施例 1-5	圧縮成型後 真空中 200℃ 10min	99	81	85	195
実施例 1-6	圧縮成型後 真空中 180℃ 2hr	99	82	86	160
実施例 1-7	圧縮成型後 真空中 160℃ 2hr	92	81	85	105
実施例 1-8	圧縮成型後 真空中 140℃ 2hr	90	80	84	102
比較例 1-1	圧縮成型後 真空中 200℃ 2hr	75	69	68	100



(表 3)

	負極合剤スラリー	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	分散媒に同時に混合	100	82	86
実施例 1-9	分散助剤を用い結着 剤を先に混合	105	85	89

(表 4)

	結着剤の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	1	100	82	86
実施例 1-10	30	80	72	80
実施例 1-11	50	70	68	73
比較例 1-1	1	75	69	68

(表 5)

	負極活物質	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	Fe-Sn 合金	100	82	86
実施例 1-12	Co-Sn 合金	105	80	84
実施例 1-13	Cu-Si 合金	110	79	82
実施例 1-14※	Fe-Sn 合金	110	78	80
比較例 1-1	Fe-Sn 合金	75	69	68

※実施例 1-14 は負極活物質の割合を増加させたものである。

(表 6)

	放電 容量 (相対値)	充放電 効率 (%)	サイクル 維持率 (%)
実施例 1-1	100	82	86
実施例 2-1	103※	83	85
比較例 1-1	75	69	68

※正極の単位質量当りの値である。

## 請求の範囲

## 1. 粒子状の負極活物質と、

フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と

を含むことを特徴とする負極。

2. 前記結着剤の平均粒子径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 3. 前記結着剤は加熱により熔融されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 4. 前記負極活物質は、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 5. 前記負極活物質と、前記結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 6. 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第5項記載の負極。

7. 前記結着剤の平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第5項記載の負極。

## 8. 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤とを含むことを特徴とする電池。

9. 前記結着剤の平均粒子径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

## 10. 前記結着剤は加熱により熔融されたものであることを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

1 1. 前記負極活物質は、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

1 2. 前記負極は、前記負極活物質と、前記結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

1 3. 前記負極は、前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第12項記載の電池。

1 4. 前記負極は、前記結着剤の平均粒子径が30  $\mu\text{m}$ 以下の負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第12項記載の電池。

1 5. 粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成することを特徴とする負極の製造方法。

1 6. 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて形成することを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

1 7. 前記結着剤の平均粒子径を30  $\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

1 8. 前記結着剤を熔融することを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

1 9. リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を用いることを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

2 0. 正極および負極と共に電解質を備えた電池の製造方法であって、

粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて

負極を形成することを特徴とする電池の製造方法。

21. 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物を分散した負極合剤スラリーを用いて負極を形成することを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

22. 前記結着剤の平均粒子径を30  $\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

23. 前記結着剤を溶融することを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

24. リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を用いることを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

## 補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲〔2004年3月30日（30.03.04）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1, 6, 8, 13, 14, 16及び21は補正された；出願当初の請求の範囲5, 7及び12は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。（3頁）〕

## 1. （補正後）粒子状の負極活物質と、

フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤とを含み、

前記負極活物質と、前記結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成されたこと

を特徴とする負極。

2. 前記結着剤の平均粒子径は30  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 3. 前記結着剤は加熱により熔融されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 4. 前記負極活物質は、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 5. （削除）

## 6. （補正後）前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物質を分散した負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極。

## 7. （削除）

## 8. （補正後）正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤とを含み、

前記負極は、前記負極活物質と、前記結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成されたこと

を特徴とする電池。

ことを特徴とする電池。

9. 前記結着剤の平均粒子径は30  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲

第8項記載の電池。

10. 前記結着剤は加熱により熔融されたものであることを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

11. 前記負極活物質は、リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

12. (削除)

13. (補正後) 前記負極は、前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物質を分散した負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

14. (補正後) 前記負極は、前記結着剤の平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の負極合剤スラリーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第8項記載の電池。

15. 粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて形成することを特徴とする負極の製造方法。

16. (補正後) 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物質を分散した負極合剤スラリーを用いて形成することを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

17. 前記結着剤の平均粒子径を $30\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

18. 前記結着剤を熔融することを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

19. リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を用いることを特徴とする請求の範囲第15項記載の負極の製造方法。

20. 正極および負極と共に電解質を備えた電池の製造方法であって、

粒子状の負極活物質と、フッ化ビニリデンを含む共重合体およびポリフッ化ビニリデンからなる群のうちの少なくとも1種を含有する粒子状の結着剤と、この

結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒とを含む負極合剤スラリーを用いて負極を形成することを特徴とする電池の製造方法。

21. (補正後) 前記分散媒に少なくとも前記結着剤を分散したのち前記負極活物質を分散した負極合剤スラリーを用いて負極を形成することを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

22. 前記結着剤の平均粒子径を30  $\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

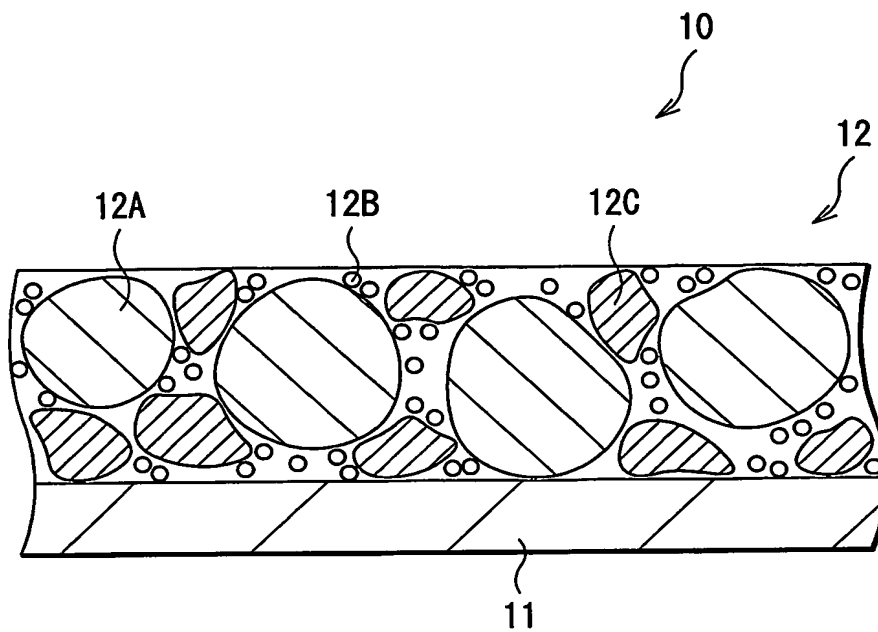
23. 前記結着剤を溶融することを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。

24. リチウムと合金を形成可能な元素の単体およびその化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極活物質を用いることを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池の製造方法。



1/8

第1図



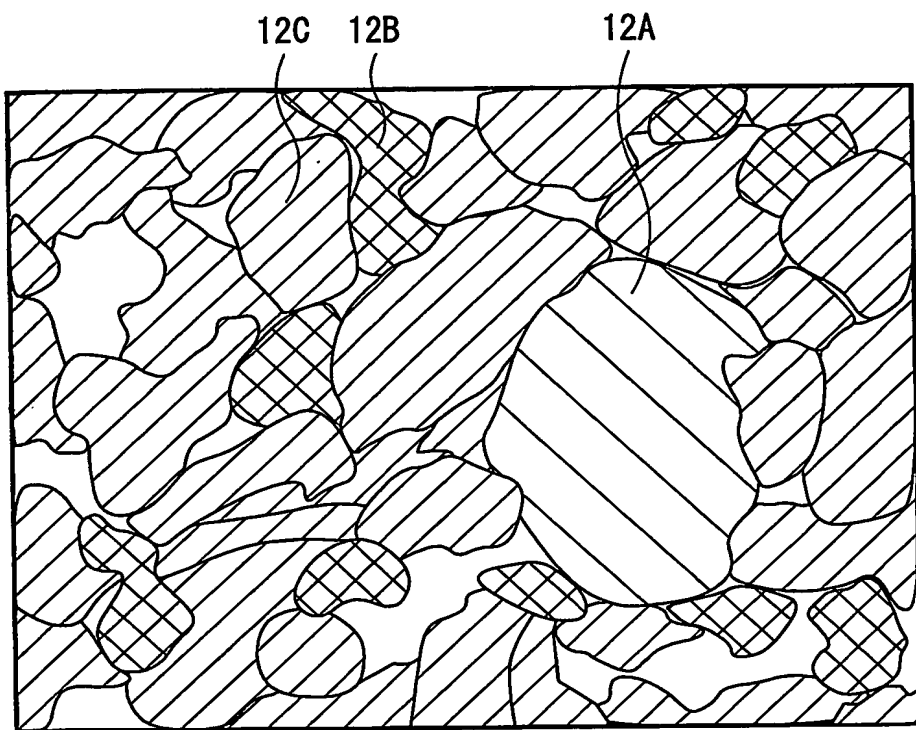
2/8

第2図



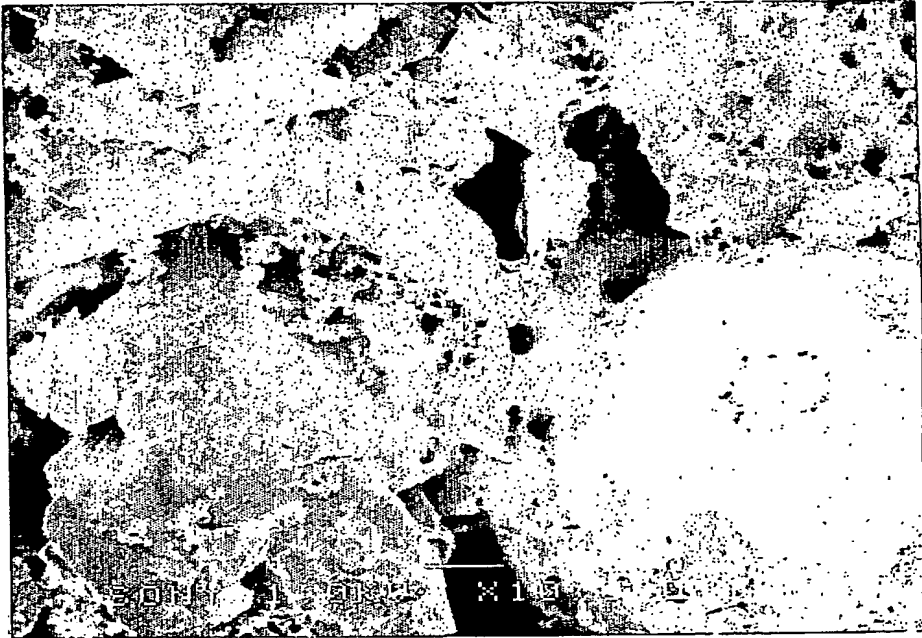
3/8

第3図



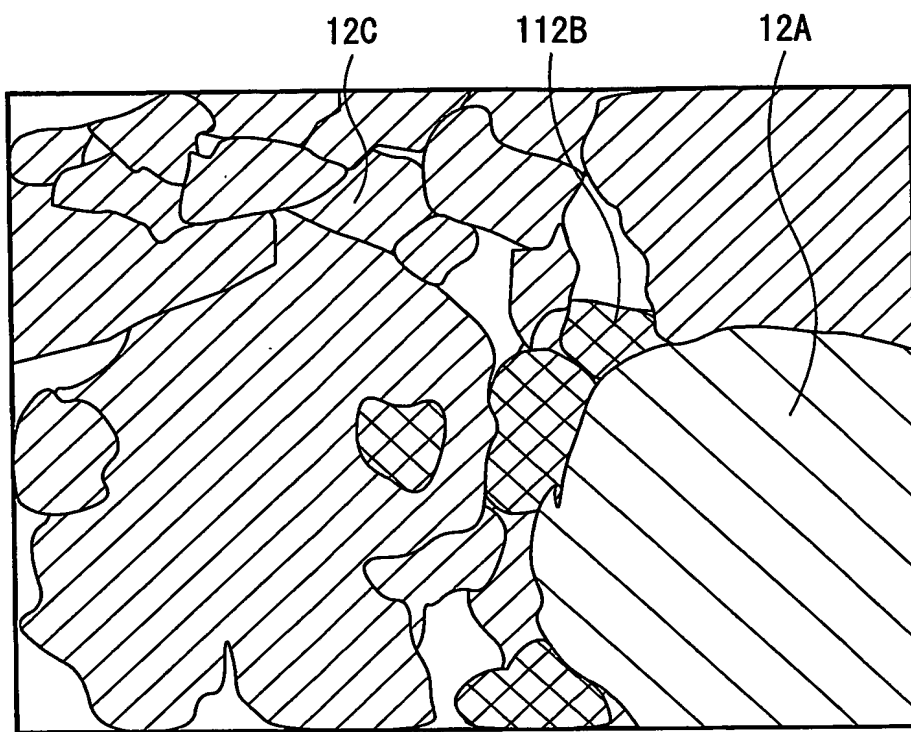
4/8

第4図

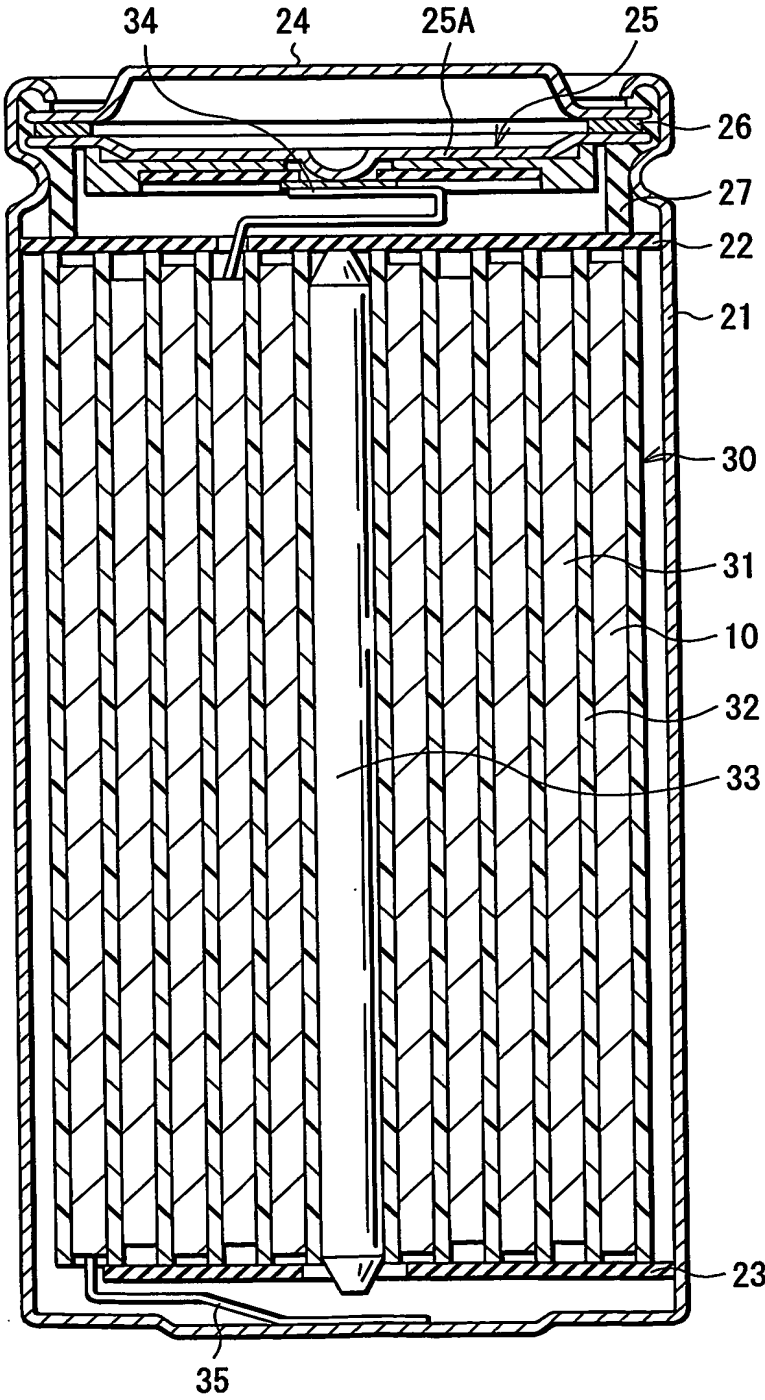


5/8

第5図

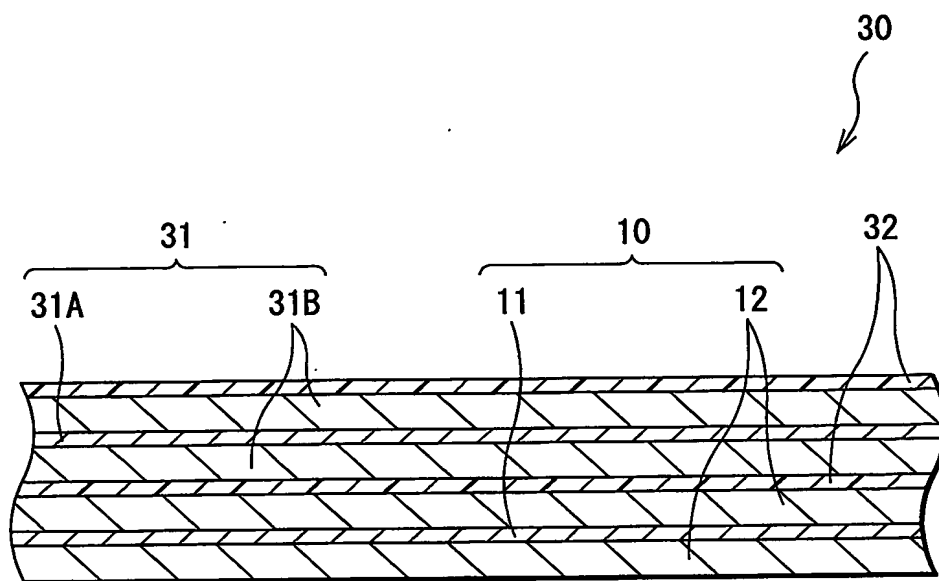


第6図



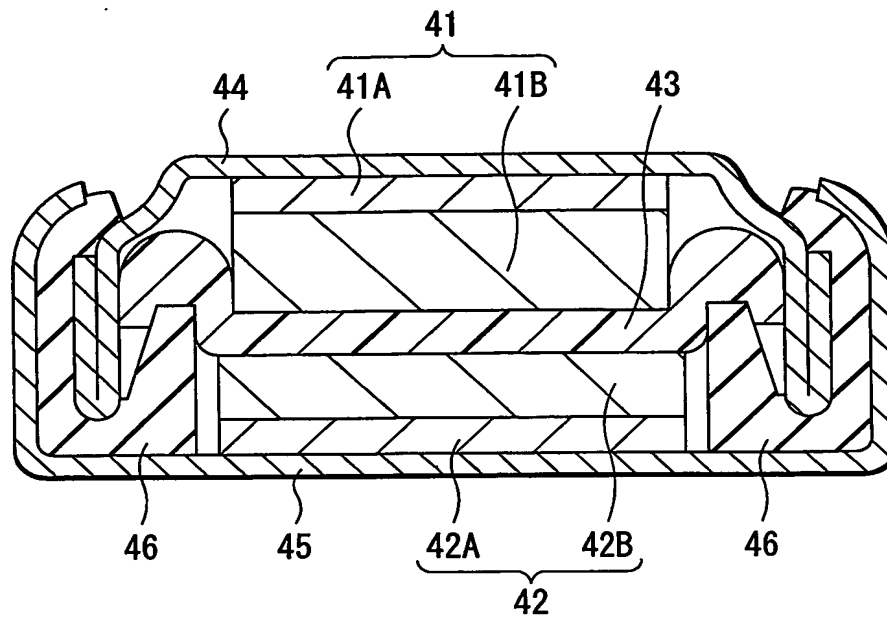
7/8

第7図



.8/8

第8図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12780

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-195201 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 July, 1996 (30.07.96), Par. Nos. [0028] to [0031] (Family: none)	1
X	JP 2000-36323 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Par. No. [0072] (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12780

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12780

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

There must be "a special technical feature" so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention.

The technical feature of claim 1 is disclosed in prior art documents, such as JP 8-195201 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 July, 1996 (30.07.96), the claims, examples 1, 2, and comparative example 1. The document teaches a negative electrode fabricated by using an aqueous dispersion medium of polyvinylidene fluoride. Since polyvinylidene fluoride cannot be dissolved into water, which is a dispersion medium, the polyvinylidene is present in a granular state in the negative electrode. Therefore the technical feature cannot be "a special technical feature".

The technical feature of claims 1 and 8 is disclosed in prior art documents, such as JP 2000-36323 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), example 4, and Par. No. [0031]. The document teaches a negative electrode fabricated by using an aqueous dispersion medium of polyvinylidene fluoride and a cell using the negative electrode. Since polyvinylidene fluoride cannot be dissolved into water, which is a dispersion medium, the polyvinylidene is present in a granular state in the negative electrode. Therefore the technical feature cannot be "a special technical feature".

Therefore, there are no "special technical feature" in claims 1-24, and it appears that the international application do not comply with the requirement of unity of invention.

Consequently, the international application contains five groups of inventions: the invention of claim 1; the inventions of 2-7; the invention of claim 8; the inventions of claim 9-14; and the inventions of claims 15-24.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. <sup>7</sup>		H01M4/02	H01M4/62 H01M4/38 H01M4/04 H01M10/40
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. <sup>7</sup>		H01M4/02	H01M4/62 H01M4/38 H01M4/04 H01M10/40
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報		1922-1996年	
日本国公開実用新案公報		1971-2004年	
日本国登録実用新案公報		1994-2004年	
日本国実用新案登録公報		1996-2004年	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-195201 A (富士写真フイルム株式会社) 1996. 07. 30, 【0028】～【0031】 (ファミリーなし)		1
X	JP 2000-36323 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 02. 02, 【0072】 (ファミリーなし)		1
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 03. 02. 2004		国際調査報告の発送日 17. 2. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木千歌子	4X 9351
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そして、請求の範囲1に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 8-195201 A (富士写真フイルム株式会社) 1996.07.30の特許請求の範囲、実施例1、2及び比較例1に、ポリフッ化ビニリデンの水分散液を用いて得られる負極について教示されており、ポリフッ化ビニリデンは分散媒である水に溶解しないから、負極中に粒子状で存在すると認められ、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

また、請求の範囲1及び8に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 2000-36323 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.02.02の実施例-4及び【0031】に、ポリフッ化ビニリデンの水分散液を用いて得られる負極とそれを用いた電池について教示されており、ポリフッ化ビニリデンは分散媒である水に溶解しないから、負極中に粒子状で存在すると認められ、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1乃至24に「特別な技術的特徴」は存在せず、この国際出願が発明の単一性の要件を満足しないことは明らかである。

そして、この国際出願の特許請求の範囲には、少なくとも請求の範囲1, 2-7, 8, 9-14, 15-24に区分される5つの発明が記載されていると認める。